

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-295270

(43)Date of publication of application : 09.11.1993

(51)Int.Cl.

C08L 83/07
C08K 3/36
H01C 1/02
H01L 23/29
H01L 23/31
//(C08L 83/07
C08L 9:00)

(21)Application number : 04-104403

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 23.04.1992

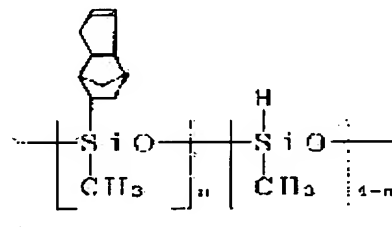
(72)Inventor : MIYAKE SUMIYA
TANIZAWA HIDEMI
ISHII KEIICHIRO

(54) COMPOSITION AND SEALING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition suitable for a semiconductor, etc., having a high glass transition temperature, excellent toughness, water absorption ratio, solder crack resistance, containing an addition polymer of tetramethylcyclotetrasiloxane with dicyclopentadiene, a curing catalyst and silica.

CONSTITUTION: (A) An addition polymer of tetramethylcyclotetrasiloxane with dicyclopentadiene of the formula ($1 \leq n \leq 3$) produced by reacting dicyclopentadiene with tetramethylcyclotetrasiloxane in a solution of $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at 80°C , having 800-3,000 number-average molecular weight is blended with (B) a vinyl group-containing hydrocarbon resin (e.g. liquid polybutadiene), (C) a curing catalyst (e.g. chloroplatinic acid) and (D) silica powder to give the objective sealing composition for semiconductors, providing a cured material having a high glass transition temperature, excellent toughness and a low water absorption ratio.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3268818

[Date of registration] 18.01.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-295270

(43) 公開日 平成5年(1993)11月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/07	L R X	8319-4 J		
C 0 8 K 3/36	L R Y	7242-4 J		
H 0 1 C 1/02		M		
H 0 1 L 23/29		8617-4 M	H 0 1 L 23/30	R

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-104403

(22) 出願日 平成4年(1992)4月23日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72) 発明者 三宅 澄也

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住

友ベークライト株式会社内

(72) 発明者 谷澤 秀実

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住

友ベークライト株式会社内

(72) 発明者 石井 敬一郎

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住

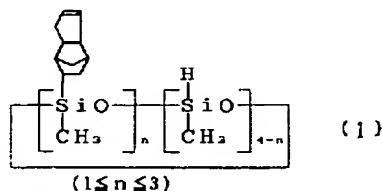
友ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 封止材用組成物

(57) 【要約】

【構成】 式(1)で示されるジシクロペンタジエンを付加したテトラメチルシクロテトラシロキサン付加重合体で、数平均分子量が800以上、3000以下の固形の環状ポリシロキサン樹脂(A)、硬化触媒(B)及びシリカ粉末を含有する封止材用組成物。

【化1】

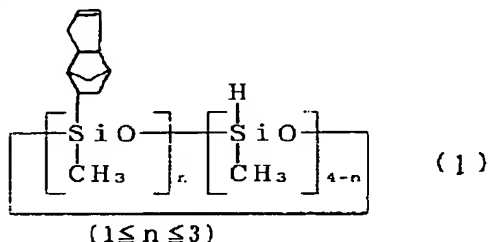


【効果】 高T_gで、靱性に優れ、しかも吸水率が小さい硬化物となる組成物を得ることができ、これを半導体封止に用いた場合、封止体の耐半田クラック性も良好であり、非常に信頼性が高い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で示されるジシクロペンタジエンを付加したテトラメチルシクロテトラシロキサン₂の付加重合体で、数平均分子量が800以上、3000以下の固形の環状ポリシロキサン樹脂(A)、硬化触媒(B)及びシリカ粉末を含有することを特徴とする封止材用組成物。

【化1】



【請求項2】 式(1)で示されるジシクロペンタジエンを付加したテトラメチルシクロテトラシロキサン₂の付加重合体で、数平均分子量が800以上、3000以下の固形の環状ポリシロキサン樹脂(A)、ビニル基を有する炭

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はガラス転移点(以下T_gという)が高く、低吸水性で、靱性に優れた半導体封止用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年IC、LSI、トランジスター、ダイオードなどの半導体素子や電子回路等の封止には、特性、コスト等の点からエポキシ樹脂組成物が一般的に用いられている。しかし、電子部品の量産性指向、高集積化や表面実装化の方向に進んで来ており、これに伴い封止樹脂に対する要求は厳しくなっている。特に高集積化に伴うチップの大型化、パッケージの薄肉化や表面実装時における半田浸漬(200~300℃)によって装置にクラックが発生し易くなっており、信頼性向上のために半導体封止用樹脂としては耐熱性、高靱性と低吸水性が強く望まれている。

【0003】半導体封止用樹脂としては現在エポキシ樹脂が主流である。しかし、エポキシ樹脂は、耐熱性と低吸水性の点で改良に限界があり、表面実装時の半田浸漬後の信頼性の高いものが得られていない。エポキシ樹脂に代わる高耐熱性を有する樹脂としては、マレイミド樹脂が注目されてきているが、吸水率が大きく、吸湿時の半田浸漬でクラックが発生し、信頼性に乏しい欠点がある。

【0004】一方、低吸水性樹脂として、特開平1-126336号、特開平3-134024号、特開平3-134025号公報において、多環式ポリエンと環状ポリシロキサンとからなる有

機珪素重合体が提案されている。この熱硬化重合体のプレポリマーは、液体で、注型品、プリプレグの作製などには非常に有用である。しかし、これをトランスファー成形による半導体封止に適用しようとする、プレポリマーが液体であるため、配合物の混練作業、硬化性の調整などが困難で、実用的な封止材料が得られない。

【0005】

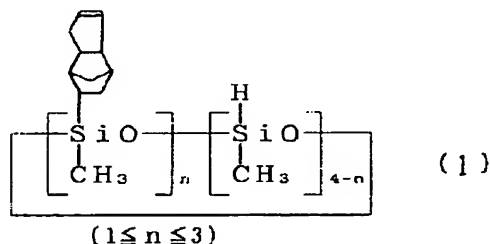
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的とするところは、高耐熱性、高靱性で、かつ低吸水性を有し、半田浸漬後の信頼性に非常に優れた半導体封止用組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】第一の発明は、式(1)で示されるジシクロペンタジエンを付加したテトラメチルシクロテトラシロキサン₂の付加重合体で、数平均分子量が800以上、3000以下の固形の環状ポリシロキサン樹脂(A)、硬化触媒(B)及びシリカ粉末を含有する封止材用組成物であり、第二の発明は、式(1)で示されるジシクロペンタジエンを付加したテトラメチルシクロテトラシロキサン₂の付加重合体で、数平均分子量が800以上、3000以下の固形の環状ポリシロキサン樹脂(A)、ビニル基を有する炭化水素樹脂(B)、硬化触媒(C)及びシリカ粉末(D)を含有する封止材用組成物である。

【0007】

【化1】



【0008】

【作用】本発明においては、固形の環状ポリシロキサン樹脂を用いることによりトランスファー成形可能な優れた特性を有する封止材料を得ることができる。固形の環状ポリシロキサン樹脂としては、式(1)で示されるジシクロペンタジエンを付加したテトラメチルシクロテトラシロキサン₂の付加重合体である。nはジシクロペンタジエンの付加した個数を示し、1個以上3個以下が好ましい。1個未満又は3個より多いと硬化物が得られない。環状ポリシロキサン樹脂の数平均分子量は、800以上、3000以下が良い。数平均分子量に対応して融点は50~100℃の範囲のものである。分子量が800未満では、液状または半固形状の樹脂で、粉碎、混練、成形などの作業が困難である。分子量が3000より大きいと、樹脂中にゲル化物が含まれたり、溶融粘度が極度に高くな

って、混練、成形などの作業が困難である。

【0009】本発明で用いられるビニル基を有する炭化水素樹脂としては、例えば、液状ポリブタジエン、液状スチレン-ブタジエンゴム、1,2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、スチレン-ブタジエン-スチレン系熱可塑性エラストマー（SBS）、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレン系熱可塑性エラストマー（SEBS）などを挙げることができる。好ましくは、環状ポリシロキサン樹脂100重量部に対し、1重量部以上、50重量部以下が良い。ビニル基を有する炭化水素樹脂が含まれると、硬化性と靱性が向上する。しかし、50重量部より多いと耐熱性が低下する。

【0010】本発明で用いられる硬化触媒としては、通常、ヒドロシリル化反応に用いられるハロゲン化白金化合物、例えば、塩化白金酸などが使用できる。触媒の量は、環状ポリシロキサン樹脂100重量部に対し、0.002重量部以上、0.2重量部以下が好ましい。0.002重量部未満では、硬化性が悪く、耐熱性、靱性が低下する。0.2重量部より多いと、ゲル化し易く、作業性、成形性が悪化する。

【0011】本発明で用いられるシリカ粉末は、通常、エポキシ樹脂封止材料に用いられるものがそのまま使用できる。シリカ粉末の量は、封止材料成分中、70重量%以上、90重量%以下が好ましい。70重量%未満では、成形時の流動性が良過ぎ、バリが多くなり、欠陥が発生する。線膨張係数も大きくなる。またコスト的にも高価になる。90重量%より多くなると、配合物の混練が困難になり、成形時の流動性も大幅に悪化する。

【0012】本発明の封止材料用組成物は、滑剤、難燃剤、離型剤、シランカップリング剤、着色剤などを必要に応じて適宜配合添加し、加熱混練することによって成形材料にすることができる。

【0013】

【実施例】

（合成例1）攪拌装置、還流冷却器、温度計を付けた300ml 4つロセバブルフラスコに、ジシクロペンタジエン 120.0g（0.908モル）を仕込み、内温を80℃に保

ち、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ イソプロパノール溶液（重量濃度10mg/ml）0.67mlを添加した後、テトラメチルシクロテトラシロキサン 109.2g（0.454モル）を滴下し、滴下終了後、3時間反応させた。得られた反応物は、無色の液体、分子量は505で、テトラメチルシクロテトラシロキサンにジシクロペンタジエンが2個付加したものである。

【0014】（合成例2）テトラメチルシクロテトラシロキサンを 87.3g（0.363モル）、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ イソプロパノール溶液 0.6mlとする以外は全て合成例1と同様の操作で反応を実施した。得られた反応物は、無色の液体、平均分子量は571で、テトラメチルシクロテトラシロキサンにジシクロペンタジエンが2個付加したものと3個付加したものの混合物（1:1）である。

【0015】（実施例1）攪拌装置、還流冷却器、温度計及び N_2 ガス導入管を付けた300ml 4つロセバブルフラスコに、合成例1の反応物を 200.0g（0.908モル）を仕込み、 N_2 ガス（60ml/min）を流しながら、内温を150℃に保ち、10時間反応させた。得られた反応物は、mp 55℃で数平均分子量1200であった。

【0016】（実施例2）合成例2の反応物を200.0g使用し、反応時間を15時間とした以外は、実施例1と全て同様の手順で反応させた。得られた反応物は、mp 56℃で数平均分子量1300であった。

【0017】（比較例1）合成例1の反応物を200.0g使用し、反応時間を3時間とした以外は、実施例1と全て同様の手順で反応させた。得られた反応物は無色の液体、数平均分子量は515であった。

【0018】（実施例3～5）表1の配合に従って、実施例1～2で得た樹脂に、塩化白金酸（6水和物）、シリカ粉末及び離型剤を加え、熱ロールで混練して、成形材料を得た。得られた成形材料を、トランスファー成形により、180℃3分で成形し、外観の良好な成形品が得られた。この成形品をさらに180℃、8時間後硬化を行い、特性を評価した。結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

表 1

		実施例			比較例	
		3	4	5	2	3
環状ポリシロキサン樹脂		実施例1	実施例1	実施例2	比較例1	
配合 重量部	環状ポリシロキサン樹脂	100	90	90	100	
	炭化水素樹脂 *1	-	10	10	-	-
	エポキシ樹脂 *2	-	-	-	-	67
	エポキシ樹脂硬化剤 *3	-	-	-	-	33
	塩化白金酸	0.08	0.05	0.05	0.08	-
	トリフェニルホスフィン	-	-	-	-	0.8
	シリカ粉末	300	300	300	300	300
	離型剤 *4	2	2	2	2	2
成形性	硬化性	○	○	○	×	○
	外 観	○	○	○	×	○
硬化樹脂特性	曲げ強度 常温 (MPa)	122	138	142	-	138
	破壊エネルギー *5 常温 (J)	0.156	0.205	0.221	-	0.191
	Tg (°C)	198	203	200	-	162
	吸水率 *6 (%)	0.15	0.10	0.11	-	0.33

(注)

*1: 日本曹達製 B-1000

*2: 日本化薬製 EOCN-102

*3: 住友デュレズ製 PR-51470

*4: 高級脂肪酸エステル

*5: 曲げ強度試験の応力-歪み曲線から算出

*6: 吸湿処理: 85°C、85%RH、72時間

【0020】実施例3の成形材料は、Tgが高く、吸水率が小さい。85°C、85%RH、72時間の吸湿処理での耐半田クラック性も良好であった。実施例4～5の成形材料は、硬化触媒が少なくても硬化性が良好で、Tgが高く、吸水率が小さく、靱性（破壊エネルギー）も大きい。85°C、85%RH、168時間の吸湿処理での耐半田クラック性も良好であった。

【0021】（比較例2）比較例1の環状ポリシロキサン樹脂を用いて、実施例3と同様に成形材料化した。環状ポリシロキサン樹脂が液体のため、ロール混練作業が困難で、湿り気のある材料となった。硬化性も悪く、

外観の良好な成形品は得られなかった。

【0022】（比較例3）エポキシ樹脂を用いて、実施例3と同様に成形材料化した。結果を表1に示す。Tgは実施例3～5に比べて低く、吸水率は大きい。

【0023】

【発明の効果】本発明による封止材用組成物の硬化物は高Tgであり、靱性に優れ、しかも吸水率が小さい。これを半導体封止に用いた場合、封止体の耐半田クラック性も良好であり、半導体封止用組成物として非常に信頼性の高い優れたものである。

【手続補正書】

【提出日】平成4年5月21日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】（実施例1）攪拌装置、還流冷却器、温度計及びN₂ガス導入管を付けた300ml4つロセバラブルフラスコに、合成例1の反応物 200.0gを仕込み、N₂ガス（60ml/min）を流しながら、内温を150°Cに保ち、10時間反応させた。得られた反応物は、mp 55°Cで数平均分子量1200であった。

(5)

特開平5-295270

フロントページの続き

(51) Int. Cl.³

H 0 1 L 23/31

// (C 0 8 L 83/07

9:00)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所